

jp01070549/pn

L1 ANSWER 3 OF 5 WPIINDEX COPYRIGHT 2010 THOMSON REUTERS on STN
ACCESSION NUMBER: 1989-070546 [198910] WPIINDEX
DOC. NO. CPI: C1989-031338 [199321]
TITLE: High impact strength poly-methyl methacrylate compsn.
- contg. elastomer latex and polyvinylidene fluoride
DERWENT CLASS: A14; P73
INVENTOR: ROBINET J; ROBINET J C
PATENT ASSIGNEE: (AQOR-C) ATOCHEM; (AQOR-C) ELF ATOCHEM SA; (HOUIC) NORSOLOR SA; (HOUIC) SOC CHIM CHARBONNAGES SA
COUNTRY COUNT: 17

PATENT INFORMATION:

PATENT NO	KIND	DATE	WEEK	LA	PG	MAIN IPC
EP 306385	A	19890308	(198910)*	FR	5 [0]	
FR 2620127	A	19890310	(198917)	FR		
JP 01070549	A	19890316	(198917)	JA		<-
BR 8804137	A	19890502	(198923)	PT		
US 4868036	A	19890919	(198947)	EN	3	
EP 306385	B	19920226	(199209)	EN		
DE 3868567	G	19920402	(199215)	DE		
CA 1310152	C	19921110	(199251)	FR		
ES 2037858	T3	19930701	(199331)	ES		
JP 2868523	B2	19990310	(199915)	JA	4	
KR 9607318	B1	19960530	(199919)	KO		

APPLICATION DETAILS:

PATENT NO	KIND	APPLICATION	DATE
EP 306385 A		EP 1988-402093	19880811
FR 2620127 A		FR 1987-12295	19870904
ES 2037858 T3		EP 1988-402093	19880811
KR 9607318 B1		KR 1988-11065	19880830
JP 01070549 A		JP 1988-219599	19880901
JP 2868523 B2		JP 1988-219599	19880901
CA 1310152 C		CA 1988-577070	19880902
US 4868036 A		US 1988-239868	19880902

FILING DETAILS:

PATENT NO	KIND	PATENT NO
ES 2037858 T3	Based on	EP 306385 A
JP 2868523 B2	Previous Publ	JP 01070549 A

PRIORITY APPLN. INFO: FR 1987-12295 19870904
INT. PATENT CLASSIF.:
IPC RECLASSIF.: C08L0021-00 [N,C]; C08L0021-02 [N,A]; C08L0027-00 [N,C];
[N,C]; C08L0027-16 [N,A]; C08L0033-00 [I,C]; C08L0033-04 [I,A];
[I,A]; C08L0033-10 [I,A]; C08L0033-12 [I,A]
ECLA: C08L0033-12+B2
ICO: M08L0021:02; M08L0027:16

USCLASS NCLM: 428/220.000
NCLS: 428/421.000; 428/422.000; 524/504.000; 524/520.000;
525/072.000; 525/199.000

JAP. PATENT CLASSIF.:
MAIN/SEC.: C08L0033-04; C08L0033-10; C08L0033-12; C08L0033-12 LJB
INDEX: C08L0027:16; C08L0051:06; C08L0007:02

FTERM CLASSIF.: 4J002; 4J024; 4J002/BD14.3; 4J002/BG04.1; 4J002/BG06.1;
4J002/BN12.2; 4J002/BN14.2; 4J002/BN15.2; 4J002/BN16.2;
4J002/BN21.2

BASIC ABSTRACT:
EP 306385 A UPAB: 20050427
High impact strength polymer compsn. comprises:- (A) a polymer
based on Me methacrylate; (B) an elastomer latex and (C) a polymer
based
on vinylidene fluoride, where the wt. ratio B/A being 0.1-0.5 and that
of
C/A is 0.1-0.45. The prepn. of the compsn. is also claimed as well as
(transparent) articles made from the compsn., partic. plates of
thickness
1-8 mm and multilayer articles including a standard PMM plate.
Pref. (B) comprises particles consisting of at least one
elastomeric layer obtd. from soft monomers and a layer of
compatibilisation with (A), obtd. from hard monomers. More pref. (B)
comprises a first non-elastomer phase, an intermediate elastomer phase
and a final phase contg. the same monomers as (A). Mean dia. of the
particles is 40-550 nm. More specifically the first phase comprises 65-
20
wt.% Bu acrylate and 35-80 wt.% Me methacrylate and the intermediate
phase comprises 80-95 wt.% Bu acrylate and 5-20 wt.% styrene. Pref. the
first phase is not crosslinked.
ADVANTAGE - Presence of (C) improves impact strength of the
compsn.

MANUAL CODE: CPI: A04-E10B; A04-F06B; A07-A02; A07-B01; A09-A05A;
A12-S07

⑯ 日本国特許庁 (JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭64-70549

⑯ Int.Cl.⁴

C 08 L 33/12
//(C 08 L 33/12
7:02
27:16)

識別記号

L J B

庁内整理番号

7311-4J

⑬ 公開 昭和64年(1989)3月16日

審査請求 未請求 請求項の数 11 (全4頁)

⑭ 発明の名称 高い衝撃強度を有するポリマー組成物

⑮ 特願 昭63-219599

⑯ 出願 昭63(1988)9月1日

優先権主張 ⑰ 1987年9月4日 ⑯ フランス(FR) ⑯ 87 12295

⑰ 発明者 ジャン-クロード ロ フランス国 60260 ラモルレー リュ ジヤン ピヨン
ビネ デイ 99

⑯ 出願人 ノルソロール フランス国 92080 パリ ラ デファンス 2 セデツ
クス 5 プラース デ ルフレトウール オーロール
(番地なし)

⑰ 代理人 弁理士 越場 隆

明細書

れでいることを特徴とする請求項1に記載の組成物。

1. 発明の名称

高い衝撃強度を有するポリマー組成物

(3) 上記ラテックス(B)の粒子が、エラストマーではない第1の相と、中間のエラストマー相と、上記ポリマー(A)と同じモノマーを含む最後の相とを備えていることを特徴とする請求項2に記載の組成物。

2. 特許請求の範囲

(1) メチルメタクリレートを主成分とする少なくとも一つのポリマー(A)と、少なくとも一つのラテックスエラストマー(B)とを含む衝撃強度に優れたポリマー組成物において、フッ化ビニリデンを主成分とした少なくとも一つのポリマー(C)をさらに含み、(B)/(A)の重量比が0.1から0.5の範囲にあり、(C)/(A)の重量比が0.1から0.45の範囲にあることを特徴とする組成物。

(4) 上記粒子の平均直径が40から500nmであることを特徴とする請求項1から3のいずれか一項に記載の組成物。

(2) 上記ラテックス(B)が、柔らかいモノマーから得られた少なくとも一つのエラストマー層と、固いモノマーから得られた、上記ポリマー(A)と相溶化可能な層とを備えた粒子によって構成さ

(5) 上記のエラストマーではない第1の相が、ブチルアクリレート65から20重量%とメチルメタクリレート35から80重量%とで構成され、上記中間のエラストマー相がブチルアクリレート80から95重量%とステレン5から20重量%とで構成されていることを特徴とする請求項3または4に記載の組成物。

(6) 上記エラストマーではない第1の相が架橋されていないことを特徴とする請求項3から5のいずれか一項に記載の組成物。

(7) 第1段階で、170から240℃の範囲の温度で、上記ポリマー(A)と上記ラテックス(B)とを混合し、次に、第2段階で、170から220℃の範囲の温度で上記ポリマー(C)を添加し且つ効果的に混合することを特徴とする請求項1に記載のポリマー組成物の製造方法。

(8) 請求項1に記載の組成物から得られる少なくとも一つの材料を含む加工物品。

(9) 厚さ1から8mmの板の形をしている請求項8に記載の加工物品。

(10) 請求項5に記載の組成物から得られる透明な加工物品。

また、ポリメチルメタクリレートをベースとした板は周知であり、透明性、軽さ、価格に優れているため、これまで板ガラスが使用されていた分野において極めて多岐にわたって応用されている。しかし、ポリメチルメタクリレートをベースとした板は、衝撃強度が安全ガラスやポリカーボネート等の他のポリマー材料よりも劣り、難燃性および防弾性がポリカーボネートよりも劣るということも周知である。

発明が解決しようとする課題

本発明の目的は、優れた特性の注型板、特に薄板の注型板を製造するための材料を提供することにある。

課題を解決するための手段

本発明の第1の対象は、メチルメタクリレートを主成分とした少なくとも1つのポリマー(A)と、少なくとも1つのラテックスエラストマー(B)とを含む衝撃強度に優れたポリマー組成物

(II) 標準のポリメタクリル酸メチル板を含む多層材料の形をした請求項8に記載の加工物品。

3. 発明の詳細な説明

産業上の利用分野

本発明は、衝撃強度に優れたポリマー組成物に関するものである。

従来の技術

ヨーロッパ特許出願第093,038号および第101,048号には、重量比率で大部分がフッ化ビニリデン重合体またはフッ化ビニリデン共重合体であり、テトラフルオロエチレンを一定比率で含み、メチルメタクリレートの比率が少ないポリマー組成物が記載されている。また、フランス国特許出願第2,104,545号には、懸濁重合によって得られたポリフッ化ビニリデン100重量部にメチルメタクリレートを150重量部まで後重合させて、電気特性に優れたフィルムを製造する方法が記載されている。

において、フッビニリデンを主成分とする少なくとも1つのポリマー(C)をさらに含み、(B)/(A)の重量比が0.1から0.5の範囲にあり、(C)/(A)の重量比が0.1から0.45の範囲にあることを特徴とするポリマー組成物である。

本発明で用いられる上記のメチルメタクリレートを主成分とするポリマー(A)とは、このモノマーを主成分とするホモポリマー並びにこのモノマーと共に重合可能な一つまたは複数のコモノマーを少ないとする割合、例えば、15重量%未満で含む懸濁重合、乳化重合または塊重合によって得られるコポリマーを意味する。

また、本発明で用いられる上記のフッ化ビニリデンを主成分とするポリマー(C)とは、このモノマーを主成分とするホモポリマー並びにテトラフルオロエチレン等のこのモノマーと共に重合可能な一つまたは複数のコモノマーを少ないとする割合、例えば、5モル%未満で含むコポリマーを意味する。

本発明で用いられる上記のラテックスエラストマー(B)とは、基本的に、ブタジエン、ブタジ

エンの誘導体、アルキルアクリレートおよびアラルキルアクリレートの中から選択される少なくとも一つの「柔らかい」モノマーと、アルキル基が1から4個の炭素原子を有するアルキルメチルメタクリレート、ステレン、置換されたステレン、アクリロニトリルおよびメタクリロニトリルの中から選択された少なくとも一つの「固い」モノマーとを水性媒体中でシーケンス乳化重合させて得られる生成物を意味する。このモノマーの重合は、場合によっては、共重合可能な他のエチレン系不飽和モノマーの存在下および／または架橋用および／またはグラフト化用モノマーの存在下で実施することもできる。熱可塑性マトリックスの耐衝撃性を強化するための上記ラテックスの製造法は、当業者には周知である。特に、このラテックスの製造条件を変えることによって、熱可塑性マトリックスのモルフォロジー（形態）、従って、衝撃強度改善度合いおよび被強化マトリックスの光学特性を保持する度合いを変えることができるということは公知である。

現在までに公知のラテックスエラストマーの種々のモルフォロジーを本発明の範囲内で使用するのは何ら問題がない。特に、フランス国特許出願第2,092,389号に記載されているような、芯となるエラストマーの第1相が特にポリアルキルアクリレートで、最後の堅い熱可塑性相（すなわち外側の層）が特にポリアルキルメタクリレートである「柔一固」形のモルフォロジーを有するラテックスを使用することができる。また、フランス国特許出願第2,159,822号に記載されているような、第1の相がエラストマーでなく、被強化熱可塑性マトリックスを構成するモノマーから重合されたポリマーであり、中間のエラストマー相が特にアルキルアクリレート-ステレンのコポリマーであり、最後の相が固いマトリックスと同じモノマー（A）を含む「固一柔一固」形のモルフォロジーを有するラテックスを使用することもできる。この場合には、固い核を形成するポリマー相は架橋されていない方が好ましい。例えば、この固い核を35から80重量%のメチルメタクリレートと65か

ら20重量%のブチルアクリレートとによって構成し、中間相を80から95重量%のブチルアクリレートと5から20重量%のステレンとによって構成する。本発明で使用可能な他のより複雑なモルフォロジーはアメリカ合衆国特許出願第4,052,525号およびフランス国特許出願第2,446,296号に記載されている。

要約すると、上記ラテックスエラストマー（B）は、「柔らかい」モノマーから得られる少なくとも一つのエラストマー層と、「固い」モノマーから得られるマトリックス（A）と相溶化可能な層とを有する粒子によって構成されているということができる。特殊なケースとしては、「固い」モノマーの核と、「柔らかい」モノマーの中間層と、「固い」モノマーの表面の層とを有する粒子によって示されたモルフォロジーがある。一般に、ラテックス（B）は、粒子の平均直径が40から500nmの多層構造の複合インターポリマーの形をしている。本発明の第2の対象は、上記のようなポリマー組成物の製造方法にある。この製造方法の特

徴は第1段階で170から240℃の範囲の温度でポリマー（A）とラテックス（B）とを混合し、次に、第2段階で170から220℃の範囲の温度でポリマー（C）を添加し、効果的に混合することにある。本発明方法の上記第1段階は、例えば、シンクダーモード混合機または単軸スクリュー押出機で実施することができる。

本発明の第3の対象は、上記のようなポリマー組成物から得られる少なくとも一つの材料を含む加工物品にある。本発明のこの加工物品は、特に例えば、厚さが1から8mmの板の形にすることができる。ラテックス（B）がメチルメタクリレート35から80重量%とブチルアクリレート65から20重量%とによって構成される核を有している場合と、中間相がアクリル酸ブチル80から95重量%とステレン5から20重量%とによって構成されている場合には、本発明による加工物品は、さらに、透明であるという好ましい特性を備えている。また、本発明による加工物品は、標準的なポリメチルメタクリレートの板と上記の板とを結合させた

多層材料の形にすることもできる。

本発明は、以下の実施例によってより明らかになろう。しかし、本発明はこれらの実施例によって何ら限定されるものではない。

実施例 1 (比較例)

ローム アンド ハース (ROHM & HAAS) 社によってオログラス (OROGLASS) DR 100 の商標で市販されている耐衝撃性ポリマーを比較例とする。このポリマーは、約60重量%のポリメチルメタクリレートと、約40重量%の粒子の平均直径が300 nmであるラテックスエラストマーとによって構成されている。NFT 51-911 規格によって測定したこのポリマーのアイソッド衝撃強度は以下の結果の通りである：

ノッチ付きの場合のアイソッド強度

(厚さ 6 mm) : 46J/m

ノッチ無しの場合のアイソッド強度

(厚さ 3 mm) : 560J/m

厚さ1.75 mmの試験片について、DIN 53,443

規格によって23℃で測定した多軸衝撃強度は 1.7 J である。

実施例 2

平ダイを備えた単軸スクリュー押出機アンドゥアルド (ANDOUARD) B 40-20 D (スクリューバ 30) を用いて、実施例 1 のポリマー-80重量部に、ソルベイ (SOLVAY) 社によってソレフ (SOLEF) 2008 の商品名で市販されているポリフッ化ビニリデン 20重量部を混練する。得られた混合物のアイソッド衝撃強度を NFT 51-911 規格によって測定すると、以下の結果が得られる：

ノッチ付きの場合のアイソッド強度

(厚さ 6 mm) : 57J/m

ノッチ無しの場合のアイソッド強度

(厚さ 3 mm) : 950J/m

実施例 1 と同様に測定した多軸衝撃強度は 4.8 J である。

実施例 3

実施例 2 と同様の条件でオログラス (OROGLASS) DR 100ポリマー-90重量部と、ソレフ (SOLEF) 2008 ポリマー-10重量部とからなる混合物を製造する。

実施例 1 および 2 と同様に測定したこの混合物の多軸衝撃強度は 3.8 J である。

特許出願人 ノルソール

代理人 弁理士 越場 隆